

# Multimediale Schadstoffmodellierung

Matthies, Michael

Veröffentlicht in:  
Jahrbuch 2000 der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.243-256



J. Cramer Verlag, Braunschweig

M. MATTHIES, Osnabrück

## Multimediale Schadstoffmodellierung

Hannover, 16.11.2000\*

### 1. Einführung

Durch menschliche Aktivitäten werden tagtäglich eine Vielzahl chemischer Stoffe mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften in die Umwelt entlassen. Bei der Rohstoffgewinnung, der Produktion und Verarbeitung von Gütern, ihrem Ver- und Gebrauch sowie ihrer Entsorgung ggf. Wiederverwertung treten räumlich und zeitlich variable Emissionen auf, die zu einer Schädigung der Umwelt insgesamt einschließlich der abiotischen Ressourcen und der davon lebenden Organismen führen können. Dazu gehört auch der Mensch, auf den die verschiedenen chemischen Stoffe nachteilig rückwirken können. In den letzten Jahren ist, insbesondere im europäischen Umweltrecht, ein deutlicher Trend zum integrierten Umweltschutz zu erkennen. Dies bedeutet, dass die Umwelt nicht mehr sektoral und medienbezogen sondern als ein Ganzes betrachtet wird, d.h. als ein System ineinandergreifender Prozesse. Beispiele für europäische Umweltgesetze dieser integrativen Art sind die Richtlinien 93/67/EEC und 1488/94 zur Regulierung von neuen und alten Stoffen (EC 1996), die Wasserrahmenrichtlinie und die Richtlinie 96/61/EG über integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, die sog. IVU-Richtlinie. Letztere ist hauptsächlich Gegenstand dieses Workshops. Darin werden medienübergreifende Immissionsgrenzwerte gefordert, damit es nicht zu einer Verlagerung der Verschmutzung von einem Medium in ein anderes kommt. Im Folgenden sollen die Methoden vorgestellt werden, mit denen die medienübergreifende (=multimediale) Verteilung von Schadstoffen ermittelt werden kann. Dazu orientiere ich mich an den im Technical Guidance Document (TGD) (EC 1996A) beschriebenen und in der Software EUSES implementierten Modellen (EC 1996B), die im Rahmen der Chemikalienregulierung seit Beginn der 80er Jahre diskutiert (COWAN et al. 1995) worden sind. Dabei geht es mir um die wissenschaftlichen Grundlagen, wie die medienübergreifende Verteilung von Schadstoffen in der Umwelt beschrieben und erfasst werden kann und weniger um die Umsetzung in einem Gesetzeswerk wie der IVU-Richtlinie.

### 2. Stoffausbreitungsmodelle

Um die Verteilung und Umwandlung von chemischen Stoffen in der Umwelt verstehen und quantifizieren zu können, müssen die wesentlichen dynamischen Vorgänge des Stofftransports und der Stoffumwandlung in und zwischen den Umweltmedien abgebildet wer-

---

\* Vortrag gehalten beim 3. Colloquium der Kommission „Recht und Technik“ der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft.

den. Ein übliches, pragmatisches Vorgehen ist dabei die Unterteilung in die Umweltmedien Luft, Wasser und Boden, die sich aus unterschiedlichen Anteilen von gasförmigen, flüssigen, amorphen und festen Phasen zusammensetzen und untereinander Stoffe und Energie austauschen. Die Unterteilung basiert auf der Annahme, dass Umweltsysteme als thermodynamische Mischphasen angesehen werden können, so dass die klassischen Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik und Reaktionskinetik gelten. Innerhalb der Phase sowie zwischen ihnen finden Transport- und Umwandlungsprozesse wie Advektion, Diffusion und Abbau statt, die eine zeitliche Veränderung und räumliche Verteilung von Stoffen bewirken. Grundlage für die Modellierung der Verteilung von Stoffen in der Umwelt sind die beiden Hauptsätze der Thermodynamik (Erhaltungssätze für Masse und Energie sowie der Entropiesatz). Dabei wird davon ausgegangen, dass evtl. auftretende ökotoxische Schädigungen die Ausbreitung nicht nennenswert beeinflussen, also Rückkopplungen zwischen Wirkungen und Verteilung vernachlässigt werden können.

Grundsätzlich lassen sich zwei Ansätze zur Beschreibung und Modellierung von Stoffausbreitungsvorgängen unterscheiden (TRAPP und MATTHIES, 1996):

1. Der *strömungsmechanische Ansatz* betont die Prozesse der Ad/Konvektion und der Dispersion, meist in einem Medium und in mehreren räumlichen Dimensionen. Ein typisches Beispiel ist die (numerische) Modellierung von Grundwasserströmungen. Ein vereinfachtes, anlagenbezogenes Modell ist das in der TA Luft beschriebene Gauß-Modell, das die Verdünnung durch Dispersion durch die Annahme von Gaußprofilen in den Ortskoordinaten annimmt.
2. Der *Kompartimentansatz*, der die Phasenübergänge und Umwandlungen eines Stoffes betont. Dabei werden die räumlich-zeitlichen Prozesse in und zwischen Kompartimenten modelliert unter der Voraussetzung einer homogenen Durchmischung in den Kompartimenten (auch Boxen, Reservoirs oder Pools genannt). Ein typisches Beispiel ist das regionale multimediale Ausbreitungsmodell in EUSES 1.0 (EC 1996B).

Beide Ansätze haben Vor- und Nachteile, die je nach Datenlage und Prozesskenntnissen unterschiedlich beurteilt werden müssen. Grundsätzlich kann man sagen, dass je länger ein Stoff in der Umwelt ist, desto eher ein multimedialer Ansatz erforderlich ist. Gleiches gilt für ausgedehnte Emissionsquellen und Multipunktquellen, während für Punktquellen wie Schornsteine ein einzelmedialer Ansatz gewählt wird.

Für eine multimediale, anlagenbezogene Betrachtung ist eine Mischung beider Ansätze sinnvoll. Dies kann wiederum durch zwei verschiedene Methoden erfolgen, die sich durch die Art der Kopplung der Einzelmedien unterscheiden:

1. Der Integration von medienbezogenen Modellen durch nachträgliche Berücksichtigung der medienübergreifenden Verteilung. Das setzt die Berechnung von einzelmedienspezifischen Massenflüsse an die anderen Medien (Output) voraus, die als Eingangsflüsse (Input) für die anderen Medien dienen („sequentielle Kopplung“)
2. Die Simulation der Massenverteilung in den Medien durch ein gekoppeltes, multimediales Massenbilanzmodell, analog zur chemischen Reaktionskinetik („simultane Kopplung“)

### 3. Integration von Einzelmedienmodellen durch medienübergreifende Verteilung

Im diesem Ansatz wird für das Eintrittsmedium (primäres Medium), in das die Emission erfolgt, z.B. für Luftemissionen gemäß TA Luft, die für die Bewertung erforderliche Konzentration und gleichzeitig die Verluste an die anderen Medien (sekundäre Medien), z.B. durch Deposition aus der Luft auf Pflanzen, Boden und Wasser, berechnet. Die Massenflüsse durch Verluste dienen dann als Input in Modelle für Pflanzen, Boden oder Wasser, mit denen wiederum Konzentrationen oder Aufnahmeraten durch Nahrungs- und Futtermittel bestimmt werden. Ein ggf. drittes Medium kann bei Verlustprozessen aus dem sekundären Medium in gleicher Weise einbezogen werden. Auch bei mehr als einem primären oder mehreren sekundären Medien kann dieses Verfahren der Integration angewandt werden. Dadurch ergibt sich eine Kette oder sogar ein Netz von gekoppelten Modellen, die über wechselseitige Austauschvorgänge zwischen den Medien miteinander wechselwirken. Im Falle von stationären Modellen ergibt sich kein Problem mit der Hintereinanderschaltung der Modelle, da die Zeitabhängigkeit keine Rolle spielt. Bei nicht-stationären Modellen kann die Synchronisation nach jedem Zeitschritt erfolgen. Das gleiche Vorgehen kann auch für Abwassereinleitungen oder Bodenbelastungen durchgeführt werden, bei denen Wasser bzw. Boden das primäre Medium ist.

Im Software-Programm E4CHEM wurde im Teilmodell EXINT diese Art der sequentiellen Kopplung realisiert (TRENKLE et al., 1987). Auch im TGD und dem Software-Programm EUSES 1.0 wird für die Ermittlung der Verteilung von lokal emittierten Stoffen und der daraus folgenden Exposition der Umwelt und des Menschen so vorgegangen (Abb. 1).

Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Medien nicht wirklich verkoppelt sind und damit dem Systemcharakter des Ausbreitungsverhaltens in der Umwelt nicht adäquat entsprochen wird. Die zeitliche und räumliche Auflösung der Einzelmodelle kann sehr unterschiedlich sein, was eine Kopplung unmöglich machen kann. Diese Probleme lösen die multimedialen Massenbilanzmodelle, die alle Medien gleichzeitig in ihrer Vernetzung erfassen und damit der Forderung nach der „Umwelt als Ganzes“ nahe kommen. Alle Prozesse laufen simultan, d.h. gleichzeitig ab.

### 4. Multimediale Massenbilanzmodelle

Häufig werden Umweltmedien als Kompartimente aufgefasst, d.h. als räumliche Abschnitte, Volumina oder Boxen, die in sich homogen sind. Chemische Stoffe werden in ihnen ohne nennenswerte zeitliche Verzögerung durchmischt. Die diesem Ansatz zugrundeliegende Annahme, dass die intramediale Durchmischung gegenüber dem intermedialen Austausch viel schneller geschieht, muss jedoch in jedem einzelnen Fall überprüft werden. Die Umwelt (oder ein Teilausschnitt) wird als Multikompartimentsystem (oder Multimediensystem) beschrieben. Die räumliche Komplexität reduziert sich auf ein vernetztes System von Umweltkompartimenten bestimmter geometrischer, physikalischer, chemischer und biologischer Eigenschaften, die mit den chemischen (Fremd-)Stoffen wechselwirken und sie über die Kompartimentgrenzen austauschen („Die Umwelt als Reaktor“).

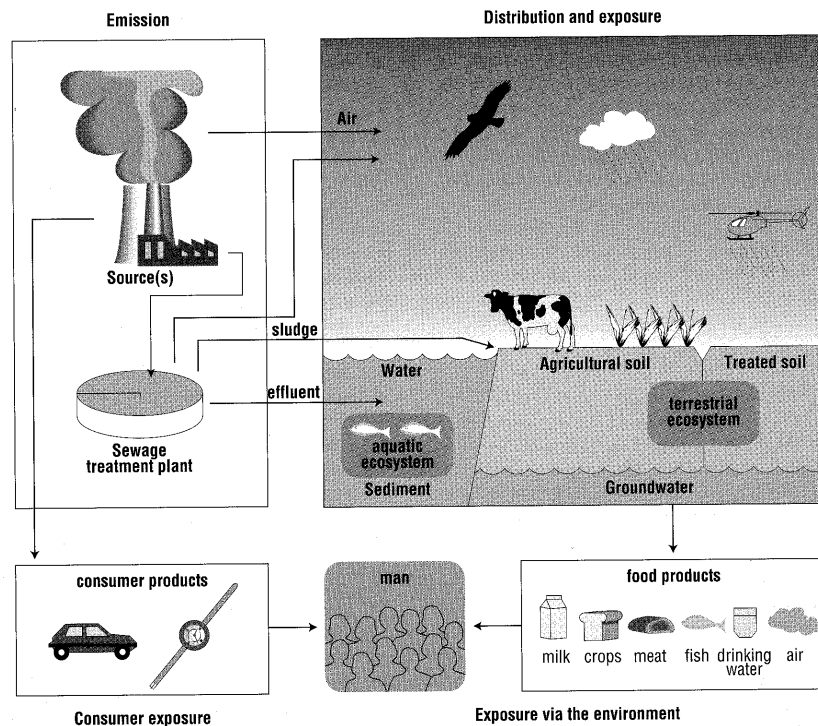


Abb. 1: Integration von Einzelmodellen für Luft, Wasser und Boden in EUSES 1.0  
(aus LEUWEN und HERMENS, 1995)

Dem Vorschlag von MACKAY (1979, 1991) folgend, werden vier Level (Stufen) I bis IV aufsteigender Komplexität definiert, die sich u.a. durch die Berücksichtigung von Austausch- und Abbauprozessen sowie die Dynamik unterscheiden (Tab. 1). Wichtig ist vor allem die Unterscheidung zwischen thermodynamischem Gleichgewicht (equilibrium) und Fließgleichgewicht (steady state, stationärer Zustand). Während im thermodynamischen Gleichgewicht die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G=0$  ist, gilt für den stationären Zustand,  $\frac{d}{dt} m_i = 0$ , mit  $i = 1$  bis  $n$  Umweltkompartimente. Es findet also keine Massenänderung im System statt.

Im Level I wird ein isoliertes System betrachtet, das mit seiner Umgebung weder Masse noch Energie austauscht. Lediglich eine Verteilung der im System befindlichen Stoffmenge auf die Kompartimente findet statt. Diese Gleichgewichtseinstellung erfolgt unmittelbar und ohne Zeitverzögerung, da angenommen wird, dass sich das System zu jeder Zeit im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Im Level II wird die Annahme des thermodynamischen Gleichgewichtes beibehalten, aber zusätzlich werden kontinuierliche Zu- und Abflüsse sowie Verluste durch Abbau berücksichtigt. MACKAY (1979) betrachtete nur den

Tabelle 1: Multimediale Massenbilanzmodelle zunehmender Komplexität

Level	Thermodynamisches Gleichgewicht	Zu- und Abfluss	Abbau	Interner Massentransfer	Stationär	Ergebnis
I	Ja	Nein	Nein	Nein	–	Massenverteilung im Gleichgewicht
II	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja	Stationäre Input/Outputbilanz ohne internen Massentransfer
IIdyn	Ja	Ja	Ja	Nein	Nein	Wie II, aber zeitabhängiger Konzentrationsverlauf
III	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja	Stationäre Input/Outputbilanz mit internem Massentransfer
IV	Nein	Ja	Ja	Ja	Nein	Wie III, aber zeitabhängiger Konzentrationsverlauf

stationären Zustand („Fließgleichgewicht“). TRAPP und MATTHIES (1996, 1998) führten den dynamischen, nicht-stationären Fall des Level IIdyn ein, der den Konzentrationsverlauf über die gesamte Zeitachse simuliert. In Level III und IV werden zusätzlich interne advective und diffusive Austauschvorgänge wie Deposition, Ausgasung und Sedimentation berücksichtigt, die wegen der Widerstände an den Phasengrenzen zu einer zeitlichen Verzögerung und zu einer Abweichung des stationären Zustandes (Level III) vom thermodynamischen Gleichgewicht führen. Modelle des Level III setzen die Stationarität (Fließgleichgewicht) voraus, während solche des Level IV wie Level IIdyn die nicht-stationäre, allgemeine Lösung behandeln.

Die für die Chemikalienbewertung in der EU entwickelte Software EUSES (European Union System for the Evaluation of Substances) (EC 1996B) enthält ein regionales, multimediales Ausbreitungsmodell für die Berechnung der Hintergrundbelastung in einer generischen Standardumwelt von 200 km × 200 km Grundfläche (siehe Abb. 2). Die verschiedenen Input- und Eliminationsprozesse sowie der Transfer zwischen Luft, Wasser, Sediment und drei verschiedenen Böden (natürlicher, Agrar- und industriell/urbaner Boden) sind in der Abb. 2 ebenfalls dargestellt. Das Modell berücksichtigt auch den Luft- und Wasseraustausch, d.h. Wind und Wasserströmung, mit der kontinentalen Umgebung. Das Ergebnis sind „Predicted Environmental Concentrations (PEC)“ in Wasser, Luft, Boden und Sediment für den regionalen Umweltausschnitt. Dieses Modell basiert auf SIMPLE-BOX (BRANDES et al. 1996) und wurde einer detaillierten Validierung einschließlich Sensitivitäts- und Unsicherheitsanalyse unterzogen (BERDING et al. 2000).

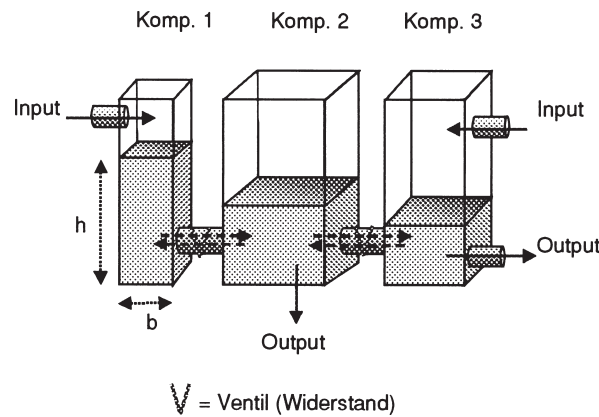


Abb. 2: Multimediales Massenbilanzmodell - Level III/IV

MACKAY (1979, 1991) führte die Formulierung der Massenbilanz mit Hilfe von Fugazität und Fugazitätskapazität ein. Fugazität ist eine thermodynamisch definierte Größe (BARROW 1971). Sie entspricht dem Partialdruck in einem Kompartiment und kann als „Fluchtdruck“ (escaping tendency) einer Substanz angesehen werden. Es gilt die Grundgleichung

$$C = f \cdot Z \quad (1)$$

$C$  ist die Konzentration einer Substanz (hier:  $\text{mol/m}^3$ ),  $f$  ist die Fugazität (Pa) und  $Z$  ist die Fugazitätskapazität ( $\text{mol}/(\text{m}^3 \text{ Pa})$ ). Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Fugazitäten  $f_i$  und  $f_j$  zweier benachbarter Phasen  $i$  und  $j$  gleich. Daraus folgt:

$$C_i/C_j = (f_i \cdot Z_i)/(f_j \cdot Z_j) = Z_i/Z_j = K_{ij} \quad (2)$$

Die Verteilungskoeffizienten  $K_{ij}$  lassen sich also durch den Quotienten der Fugazitätskapazitäten ausdrücken. Unterschiedliche Fugazitäten in benachbarten Phasen zeigen an, dass sich das System nicht im Gleichgewicht befindet. Mit dem Fugazitätskonzept lassen sich die Unterschiede der verschiedenen Modelltypen Level I bis III/IV verdeutlichen. Eine detaillierte Darstellung findet sich in MACKAY (1991).

#### 4.1 Stationäre und instationäre Massenbilanz

Die Level I und II sind extreme Vereinfachungen, da sie die advektiven und diffusiven Austauschprozesse zwischen den Umweltmedien wie Deposition, Diffusion, Ausgasung, Sedimentation u.a. nicht berücksichtigen. Daher werden im Folgenden nur die Level III und IV betrachtet. Es wird davon ausgegangen, dass in das System kontinuierlich ein Input erfolgt und sowohl Abbau als auch Abfluss stattfindet. Im stationären Zustand sind



Zufuhr und Elimination gleich, d.h. Abfluss plus Abbau entsprechen dem Zufluss. Zusätzlich findet ein Massentransfer zwischen den Medien statt. Der Austausch zwischen den Kompartimenten wird über Transferwiderstände (Ventile) geregelt. Je größer der Transferwiderstand zwischen zwei benachbarten Umweltmedien ist, desto langsamer ist der Austausch. Ein Stoff verbleibt also länger im primären Medium. Wenn er dort abgebaut wird, ist seine Persistenz (= Aufenthaltszeit) gering. Wenn er allerdings nur schlecht abgebaut wird, der Abbau im sekundären Medium aber schnell erfolgt, ist die Persistenz deutlich größer, da der Austausch ins sekundäre Medium verzögert ist. Man spricht vom „austausch- oder diffusionsgehemmten Abbau“. Das Eintrittskompartiment („mode-of-entry“) spielt eine entscheidende Rolle. Das Prinzip ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Kompartimente 1,2,...,n werden als kommunizierende Röhren oder Kästen angenommen. Die Stoffmengen  $m_i$  werden durch die Volumina in den Röhren dargestellt. Die Höhe  $h$  ist die Fugazität  $f$ . Die Fugazitätskapazität  $Z_i$  wird durch die Breite  $b$  repräsentiert. Die Flächen aus Höhe  $h$  (= Fugazität  $f$ ) mal Breite  $b$  (= Fugazitätskapazität  $Z_i$ ) ergeben gemäß Gl. (1) die Konzentrationen  $C_i$ . Die Tiefen  $l_i$  entsprechen den Kompartimentvolumina  $V_i$ . Das System ist im thermodynamischen Gleichgewicht (equilibrium), wenn alle Kästen bis zur gleichen Höhe ( $h$ ) gefüllt sind, also die Fugazitäten gleich sind. Analog kann man sich ein System aus kommunizierenden Röhren vorstellen, die mit Wasser gefüllt sind.

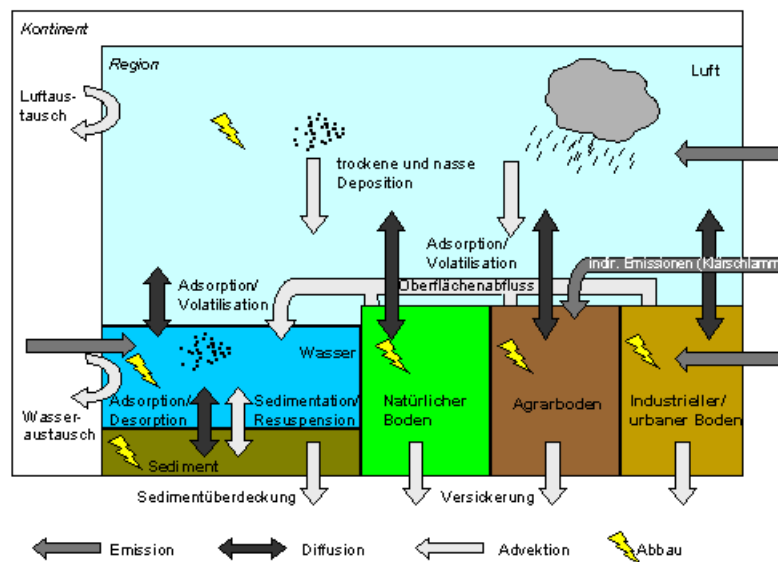


Abb. 3: Regionales multimediales Standardszenario aus EUSES 1.0



Es kann in jedes Kompartiment ein Zufluss und/oder ein Abfluss aus ihm heraus stattfinden. Die Konzentrationen stellen sich abhängig von den einzelnen Austausch- und Eliminationsraten und vom Inputkompartiment ein. Im Level III wird eine stationäre Massenbilanz, also Fließgleichgewicht angenommen. Das Ergebnis ist die Konzentration eines Stoffes im Fließgleichgewicht, das durch die Ventile (= Transferwiderstände) zwischen den Kompartimenten der multimedialen Umwelt eingestellt wird. Angewandt auf ein System mit  $n$  Umweltkompartimenten ergibt sich als (verbale) Massenbilanzgleichung für ein Kompartiment  $i$ :

Änderung der Stoffmenge im Kompartiment  $i$  =  
 + Zufluss ins Kompartiment  $i$   
 ± Advektiver Gewinn/Verlust aus benachbarten Kompartimenten  $j$   
 ± Diffusiver Gewinn/Verlust aus benachbarten Kompartimenten  $j$   
 - Advektiver Abfluss aus dem Kompartiment  $i$   
 - Abbau im Kompartiment  $i$

Im stationären Zustand ist die Massenbilanz ausgeglichen, d.h. = 0.

Das verbale Massenbilanzmodell aus  $n$  Kompartimenten kann nun wie folgt als Differentialgleichungssystem formuliert werden für  $i, j = 1, \dots, n$  und  $j \neq i$ :

$$V_i \cdot dC_i/dt = I_i + \sum_j N_{ij}^{\text{adv}} + \sum_j N_{ij}^{\text{diff}} - Q_i \cdot C_i - C_i \cdot V_i \cdot \lambda_i \quad (3)$$

mit den Volumina  $V_1, \dots, V_n$  und den Konzentrationen  $C_1, \dots, C_n$  sowie dem Input  $I_i$ , dem advektiven Abfluss  $Q_i$  sowie der Abbaurate 1. Ordnung  $\lambda_i$  im Kompartiment  $i$ .

Weiterhin werden die advektiven und diffusiven Austauschprozesse zwischen benachbarten Kompartimenten berücksichtigt, die sich wie folgt beschreiben lassen:

- advektiver Massentransfer von  $j \rightarrow i$

$$\begin{aligned} N_{ij}^{\text{adv}} &= Q_{ij} \cdot C_j \\ &= u_{ij} \cdot A_{ij} \cdot C_j \end{aligned} \quad (4)$$

mit  $u_{ij}$  = Austauschgeschwindigkeit

$A_{ij}$  = Austauschfläche

Dazu gehören z.B. die Sedimentation und Resuspension von Schwebstoffen und die Ablagerung und Auswaschung von Aersolen aus der Luft auf Boden und Blätter.

- diffuser Massentransfer von  $j \rightarrow i$

$$N_{ij}^{\text{diff}} = -g_{ij} \cdot A_{ij} \cdot (C_i - C_j) \quad (5)$$

mit  $g_{ij}$  = Leitfähigkeit der Grenzflächen

Stationäre Verhältnisse werden sich in der Umwelt nur in Ausnahmefällen einstellen. 'Reale' Situationen müssen also eher mit einem instationären Ansatz behandelt werden. In Erweiterung zu Level III wird deshalb in Level IV die zeitliche Änderung der Massenbilanz und der Massenflüsse betrachtet. Es gilt wieder dieselbe Massenbilanz wie

in Level III, wobei nun aber der allgemeine, instationäre Fall betrachtet wird, d.h.  $V_i \cdot dC_i/dt \neq 0$ . Dadurch lässt sich der Massenverlauf eines emittierten Stoffes in allen Kompartimenten zu jedem Zeitpunkt ermitteln. In beiden Fällen ergibt sich ein Gleichungssystem von  $n$  linearen Gleichungen mit  $n$  unbekannten  $C_i$ , die im stationären Fall durch die üblichen Verfahren (z.B. Gaußsches Eliminationsverfahren) und im instationären Fall durch die bekannten analytischen oder numerischen Integrationsverfahren, z.B. RUNGE-KUTTA gelöst werden können (BRAUN 1983). Außerdem kann der Input als beliebige Zeitfunktion, z.B. als Puls- oder Sprungfunktion, eingegeben werden.

In Abb. 4 ist die stationäre Verteilung von 2,3,7,8-TCDD in den vier Umweltmedien des regionalen Standardszenarios von Abb. 2 dargestellt, wenn eine Emission von 0,1 g/d in die Luft angenommen wird. Man erkennt, dass der Boden und das Sediment am höchsten belastet sind, obwohl die Emission in die Luft erfolgt ist.

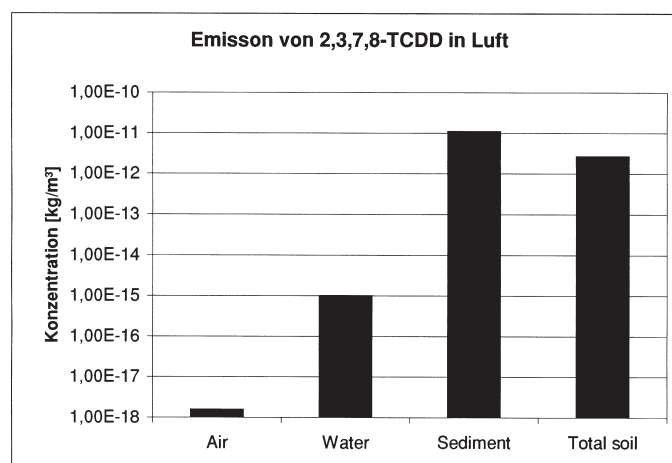


Abb. 4: Stationäre Konzentrationsverteilung [kg/m³] von 2,3,7,8-TCDD nach Emission von 0,1 g/d in die Luft

## 5. Persistenz und Ferntransport

### 5.1 Persistenz

Viele der bereits aus dem Markt genommenen oder verbotenen Schadstoffe wie die PCBs sind trotzdem noch immer in der Umwelt zu finden. Diese Stoffe, zu denen auch die PCDD/F („Dioxine“) und das noch eingesetzte Insektizid DDT gehören, werden als „persistent“ bezeichnet, da sie nur schwer abbaubar sind. Als Maß für die Persistenz eines Stoffes kann seine mittlere Aufenthaltsdauer  $\tau_{ov}$  („overall residence time“) dienen, die mit einem multimedialen Massenbilanzmodell Level III berechnet werden kann. WEBSTER et al. (1998)

berechneten  $\tau_{ov}$  für ein geschlossenes System, d.h. unter Vernachlässigung der advektiven Verluste, z.B. durch Wind und Wasserströmung ( $m_t$  = Gesamtmasse):

$$\tau_{ov} = m_t / \sum_i (V_i \cdot C_i \cdot \lambda_i) \quad (6)$$

Daraus ergibt sich die Halbwertszeit  $T_{1/2}$

$$T_{1/2} = \ln 2 \cdot \tau_{ov} \quad (7)$$

Die mittlere Aufenthaltszeit  $\tau_{ov}$  oder die Halbwertszeit  $T_{1/2}$  können als Maß für die Persistenz eines Stoffes verwendet werden (WEBSTER et al. 1998). Wie WEBSTER et al. (1998) auch gezeigt haben, hängt die Persistenz ganz wesentlich vom Eintrittskompartiment ab („mode-of-entry“). Ein Stoff wird dann am schnellsten abgebaut, wenn er sich überwiegend im Kompartiment mit der höchsten Abbaurate befindet. Wegen der Transferwiderstände zwischen den Kompartimenten kann die Aufnahme behindert und damit der Abbau wenig effektiv sein. WEBSTER et al. (1998) berechneten die Persistenz von verschiedenen Substanzen unter der Annahme verschiedener Eintrittsmedien. Sie konnten zeigen, dass die Aufenthaltszeit als Maß für die Persistenz in einer multimedialen Umwelt von u.U. stark variierenden Parametern wie zum Beispiel Abbauraten in den einzelnen Umweltmedien abhängt. Sie schlagen daher vor, Persistenz mit Hilfe einer Verteilungsfunktion zu quantifizieren, an Stelle eines einzigen festen Wertes.

## 5.2 Ferntransport

Persistente Stoffe können aufgrund ihrer langen Aufenthaltszeit in der Umwelt über weite Strecken verfrachtet werden, insbesondere dann, wenn sie einen merklichen Anteil in den mobilen Phasen Luft und Wasser haben und dort nicht oder nur wenig abgebaut werden. Man sagt, sie sind ubiquitär verteilt. In den vergangenen Jahren wurden in Gebieten der Erde, insbesondere in den Polarregionen, Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Industriechemikalien in überraschend hohen Konzentrationen gefunden, die dort nie oder nur in geringen Mengen eingesetzt worden sind (CALAMARI et al. 1991, OEHME 1991, WANIA & MACKAY 1996, SIMONICH & HITES 1995). Sie werden im internationalen Sprachgebrauch als „Persistent Organic Pollutants“ (POPs) bezeichnet und können sich in Nahrungsketten anreichern. Um das Potential einer Substanz für den Ferntransport aus dem Emissions- oder Anwendungsgebiet heraus zu ermitteln und zu bewerten, wurde von BENNETT et al. (1998) das Konzept der „Charakteristischen Entfernung“ („Charakteristischen Travel Distance, CTD) eingeführt ( $x$  = Ortskoordinate):

$$C(x) = C(0) \cdot \exp(-x/L) \quad (8)$$

Sie ist definiert als diejenige Entfernung  $L$  von der Emissionquelle, in der die anfängliche Konzentration  $C(0)$  auf  $1/e$  ( $\approx 37\%$ ) abgefallen ist:

$$C(L) = C(0) \cdot \exp(-1) \approx 37\% \cdot C(0) \quad (9)$$

Wie BEYER et al. (2000) zeigen konnten, lässt sich die charakteristische Entfernung für den Transport in einem mobilen Medium, hier in Luft,  $L_a$  berechnen als

$$L_a = m_a / m_t \cdot \tau_{ov} \cdot u_a \quad (10)$$

Damit hängt die charakteristische Entfernung  $L_a$  sowohl vom Anteil der Substanzmasse in der Luft (hier das mobile Medium) als auch von der Persistenz des Stoffes in der multimedialen Umwelt ab. Das Potential für den Ferntransport ist also umso größer, je mehr von einer Substanz in der mobilen Phase und je größer die Persistenz der Substanz ist. Für die Strömung mit dem Wasser gilt die analoge Beziehung. Die charakteristische Entfernung kann anschaulich als diejenige Entfernung interpretiert werden, bei der die Verluste durch Abbau gleich den Verlusten durch advektiven Transport sind.

Eine gemeinsame Betrachtung der mittleren Aufenthaltszeit als Maß für die Persistenz und von  $L_a$  als Maß für den Ferntransport in der Luft wurde von BEYER et al. (2000) vorgenommen. Für die beiden Kriterien „Persistenz“ und „Ferntransport in der Luft“ werden als Maß die „overall residence time  $\tau_{ov}$ “ und die „characteristic travel distance  $L_a$ “ vorgeschlagen, da sie konsistent die Zeit bzw. Distanz angeben, nach der die Anfangskonzentration auf  $1/e$  abgefallen ist. Abb. 5 zeigt für einige Beispielsubstanzen den Zusammenhang zwischen  $\tau_{ov}$  und  $L_a$  (MATTHIES et al. 1999, BEYER et al. 2000). Diejenigen Stoffe, die überwiegend in der Luft sind und wenig abgebaut werden wie Hexachlorbenzol (HCB), werden am weitesten transportiert. Am wenigsten mobil sind diejenigen Stoffe, die entweder rasch abgebaut werden wie Aldrin und Biphenyl oder stark im Boden gebunden werden wie OCDD. Stoffe mit sehr unterschiedlicher Persistenz können also die gleiche charakteristische Entfernung haben. Man erkennt aus Abb. 5, dass es eine Obergrenze für  $L_a$  bei gegebener Persistenz  $\tau_{ov}$  gibt, die durch die gestrichelte Linie dargestellt ist. Für diese gilt  $L_a = \tau_{ov} \cdot u_a$ , d.h.  $m_a \approx m_t$ . Die gesamte Stoffmenge befindet sich für diese Stoffe also in der Luft.

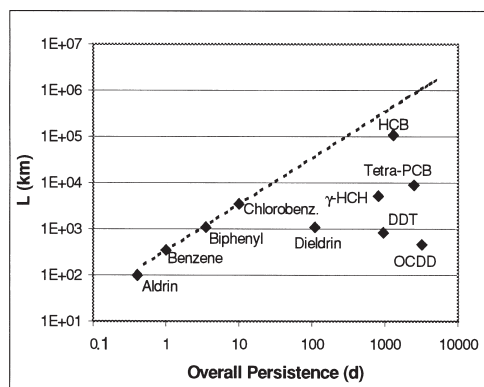


Abb. 5: Ferntransportpotenzial und Persistenz für zehn Beispielsubstanzen

## 6. Stärken und Grenzen multimedialer Modellierung

Die Notwendigkeit der multimedialen Modellierung von Umweltchemikalien ist evident, da fast alle Xenobiotika in mehr als ein Umweltkompartiment verteilt werden. Ihre Bedeutung nimmt zu,

1. je größer die Tendenz eines Stoffes ist, sich in Luft, Wasser und Boden zu verteilen,
2. je diffuser die Emissionen sind,
3. je mehr Kompartimente primär betroffen sind,
4. je persistenter ein Stoff ist.

Einzelmedienbezogene Ansätze betrachten häufig nur das Verschwinden einer Substanz durch Übertritt in benachbarte Medien, ohne deren weiteres Schicksal zu berücksichtigen. Damit kommt es lediglich zu einer Verlagerung des Problems von einem in ein anderes Medium oder in eine andere Region, ohne dass gravierende Effekte ausgeschlossen werden können. Beispiele dafür sind die sog. Persistenten organischen Schadstoffe (POPs), die bis in die Polargebiete wandern und dort angereichert werden können. Ebenso können aus der Luft durch Deposition Böden, Pflanzen und Oberflächengewässer belastet werden.

Das Konzept ist aber nicht nur nützlich für die angesprochene Problematik, sondern generell für alle Multiphasen-Systeme, insbesondere auch für die biotischen Komponenten von Ökosystemen, wenn es um die Aufnahme und den Transfer in Nahrungsketten geht. Tiere und Pflanzen sind im Wesentlichen strukturierte Ganzheiten, die aus verschiedenen hydro- und lipophilen sowie festen und gasförmigen Bestandteilen bestehen. Die Aufnahme von organischen Chemikalien in Pflanzen kann z.B. mit demselben Konzept modelliert werden.

Zu beachten ist aber, dass die Annahme gut durchmischter Kompartimente nicht immer erfüllt ist. Böden sind z.B. kleinräumig ausgesprochen heterogen. Hinzu kommt, dass Adsorption und Desorption bei höheren Konzentrationen nicht mehr Gleichgewichts-Isothermen folgen, so dass nicht-lineare Terme in den Differentialgleichungssystemen auftreten können. Dies gilt ebenso bei Abbau- oder Umwandlungsreaktionen, die nicht einer Reaktion 1. Ordnung, sondern z.B. einer Monod-Kinetik folgen (TRAPP und MATTHIES 1996, 1998). Weiterhin werden für die Parameter der Transport- und Abbauprozesse nicht räumlich explizite, sondern mittlere oder typische Werte eingesetzt. Gleiches gilt für die zeitliche Mittelung, z.B. der Windgeschwindigkeit. Häufig sind die Werte auch nur ungenau bekannt und müssen geschätzt werden. Um die Variabilitäten und Unsicherheiten zu berücksichtigen, können Häufigkeitsverteilungen an Stelle von deterministischen Einzelwerten eingesetzt und mittels Monte-Carlo-Simulationen die Häufigkeitsverteilung der Konzentrationen in den einzelnen Kompartimenten berechnet werden. Damit erhält man neben dem Erwartungswert Aussagen über die Varianz der Konzentrationen in den verschiedenen Umweltkompartimenten.

Eine räumlich explizite Modellierung wurde für Flüsse durchgeführt, für das ein System von linear verketteten Wasser/Sediment-Boxen mit einem Geografischen Informationssystem gekoppelt wurde (MATTHIES et al. 1997, KOORMANN et al. 1998, SCHULZE et al. 1999). Damit lassen sich räumliche Belastungsprofile auf Grund von Einleitungen entlang

der Flussläufe eines Flusseinzugsgebiets ermitteln und graphisch darstellen. Durch zeitliche und räumliche Variabilitätsanalysen ergibt sich ein detailliertes Abbild der Belastung, das mit den oben beschriebenen Kompartimentmodellen verglichen werden kann (BERDING et al. 2000).

## 7. Literatur

- BARROW, G.M. (1971): Physikalische Chemie. Vieweg, Braunschweig.
- BENNETT, D.; MCKONE, T.E.; MATTHIES, M.; KASTENBERG, W.E. (1998): General Formulation of Characteristic Travel Distance for Semi-volatile Organic Chemicals in a Multimedia Environment. *Environ. Sci. Technol.* 32, 4023-4030.
- BERDING, V.; SCHWARTZ, S.; TRAPP, S.; MATTHIES, M. (2000): Validierung von Umwelt-expositionsmodellen und in Modellen verwendeten Parametern. Bericht Umweltbundesamt, E. Schmidt Verlag, Berlin 2000/9.
- BEYER, A.; MACKAY, D.; MATTHIES, M.; WANIA, F.; WEBSTER, E. (2000): Assessing Long-range Transport of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 34, 699-703.
- BRANDES, L.J.; DEN HOLLANDER, H.; VAN DE MEENT, D. (1996): Simple Box 2.0: a nested multimedia fate model for evaluating the environmental fate of chemicals. National Institute of Public Health and the Environment. Bilthoven (Niederlande). Report no. 719101029.
- BRAUN, M. (1983): Differentialgleichungen und ihre Anwendungen. Springer, Berlin.
- CALAMARI, D.; BACCI, E.; FOCARDI, S.; GAGGI, C.; MOROSINI, M.; VIGHI, M. (1991): Role of plant biomass in the global environmental partitioning of chlorinated hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1489-1495.
- COWAN, C.; MACKAY, D.; FEIJTEL, T.; VON DE MEENT, D.; DI GUARDO, A.; DAVIES, J.; MACKAY, N. (1995): The Multi-Media Fate Model: A vital tool for predicting the fate of chemicals. SETAC Press, Pensacola.
- EC (1996A): Technical Guidance Document in Support of the Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and the Commission Regulation (EC) 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances, Parts I-IV. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- EC (1996B): EUSES - the European Union System for the Evaluation of Substances. Institute of Public Health and the Environment (RIVM), The Netherlands. European Chemicals Bureau, Ispra.
- KOORMANN, F.; MATTHIES, M.; TRAPP, S. (1998): Simulation and visualization of spatial exposure patterns: Intermediates in the Rhine River system. In: The use of ecotoxicology and human toxicology in the regulation of chemical safety in the European Union (Pugh, D.M., Tarazona, J.W., Hrsg.). Kluwer Academic Press, Dordrecht, 65-96.
- LEEUEWEN, C.J. VAN; HERMENS, J.P.L. (1995): Risk Assessment of Chemicals: An Introduction. Kluwer Academic Press, Dordrecht.

- MACKAY, D. (1979): Finding fugacity feasible. *Environ. Sci. Technol.* 13, 1218-1223.
- MACKAY, D. (1991): *The Fugacity Approach*. Multimedia Environmental Models. Lewis Publ., Michigan.
- MATTHIES, M.; WAGNER, J.-O. ; KOORMANN, F. (1997): Combination of Regional Exposure Models for European Rivers with GIS Information. In: *ECO-INFORMA Band 12: Information and Communication in Environmental and Health Issues*, 523-529.
- MATTHIES, M.; BEYER, A.; MACKAY, D. (1999): Long-range Transport Potential of PCB and PCDD/F and their Classification. *Organohalogen Compounds* 41, 347-351.
- OEHME, M. (1991): Further Evidence for Long-range Air Transport of Polychlorinated Aromates and Pesticides: North America and Eurasia to the Arctic. *Ambio* 20, 293-297.
- SCHULZE, C.; MATTHIES, M.; TRAPP, S.; SCHROEDER, F.R. (1999): Geographically Referenced Fate Modelling of LAS in the Stream Itter. *Chemosphere* 39, 1833-1852.
- SIMONICH, S.L.; HITES, R. (1995): Global Distribution of Persistent Organochlorine Compounds. *Science* 269, 1851-1854.
- TRAPP, S. ; MATTHIES M. (1996): *Dynamik von Schadstoffen - Umweltmodellierung mit CemoS. Eine Einführung*. Springer, Heidelberg.
- TRAPP, S.; MATTHIES M. (1998): *Chemodynamics and Environmental Modeling. An Introduction*. Springer, Heidelberg.
- TRENKLE, R.; MÜNZER, B.; MATTHIES, M.; BRÜGGEMANN, R. (1987): EXINT: Verknüpfung der Single-Medium-Modelle EXSOL, EXWAT und EXAIR zu einem Multi-Medienmodell. GSF-Bericht 32/87, Neuherberg.
- WANIA, F.; MACKAY, D. (1996): Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 30, 390A-396A.
- WEBSTER, E.; MACKAY, D.; WANIA, F. (1998): Evaluating Environmental Persistence. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 2148-2158.

---

Prof. Dr. M. Matthies  
Universität Osnabrück  
Artilleriestr. 34 · D.49069 Osnabrück